

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003464

International filing date: 02 March 2005 (02.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-070229
Filing date: 12 March 2004 (12.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 21 April 2005 (21.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/JP2005/003464

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

03.03.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 1 2 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 7 0 2 2 9

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

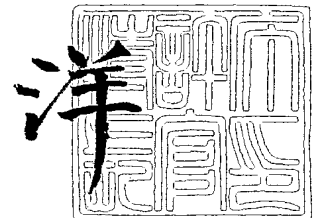
J P 2 0 0 4 - 0 7 0 2 2 9

出 願 人
Applicant(s): 東レ株式会社

2 0 0 5 年 4 月 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 3 1 3 7 4

【書類名】 特許願
【整理番号】 32A03730-A
【提出日】 平成16年 3月12日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03F 7/004
C08G 69/26
G02B 1/04

【発明者】
【住所又は居所】 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内
【氏名】 諏訪 充史

【発明者】
【住所又は居所】 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内
【氏名】 南橋 克哉

【特許出願人】
【識別番号】 000003159
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号
【氏名又は名称】 東レ株式会社
【代表者】 榊原 定征

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 005186
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

(a) アルカリ可溶性基を有するポリマー 100 重量部に対して、(b) 露光波長の光を吸収するが、その光によって、分解、退色しない化合物であって、130℃から400℃の熱処理で、400 nm から 700 nm における化合物由来の吸収が増加しない化合物を 1～30 重量部、(c) キノンジアジド化合物を 1～50 重量部、(d) アルミニウム化合物、ケイ素化合物、スズ化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物から少なくとも 1 種選ばれる粒子径 1 nm から 30 nm の無機粒子を 5～500 重量部含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 2】

(a) 成分が、ノボラック樹脂および／またはレゾール樹脂である請求項 1 記載のポジ型感光性樹脂組成物。

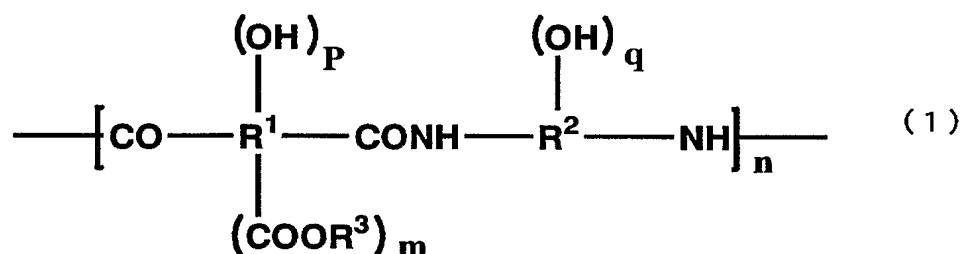
【請求項 3】

(a) 成分が、フェノール性水酸基またはカルボキシル基を有するラジカル重合性モノマーの単独重合体ポリマー、ラジカル重合性モノマーとそれ以外の他のラジカル重合性モノマーの共重合体ポリマーの少なくとも 1 種である請求項 1 記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 4】

(a) 成分が、一般式 (1) で表される構造単位を主成分とするポリマーである請求項 1 記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【化 1】

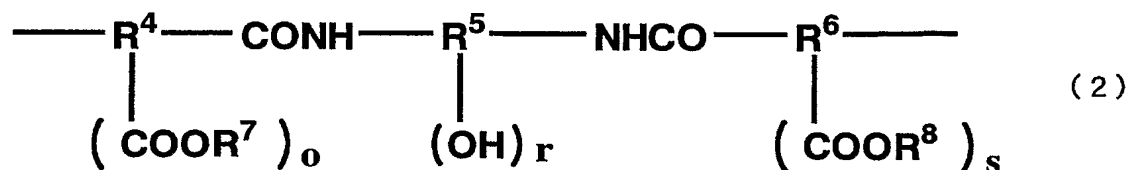


(式中 R¹ は 2 個以上の炭素原子を有する 2 価から 8 価の有機基、R² は、2 個以上の炭素原子を有する 2 価から 6 価の有機基、R³ は水素、または炭素数 1 から 20 までの有機基を示す。n は 10 から 100000 までの範囲、m は 0 から 2 までの整数、p、q は 0 から 4 までの整数を示す。ただし p+q ≥ 0 である。)

【請求項 5】

一般式 (1) の R¹ (COOR³)_m (OH)_p が、一般式 (2) で表される請求項 1 記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【化 2】

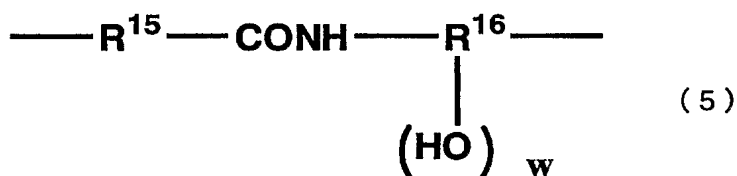
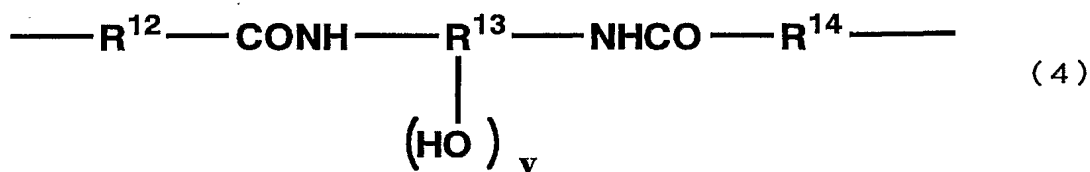
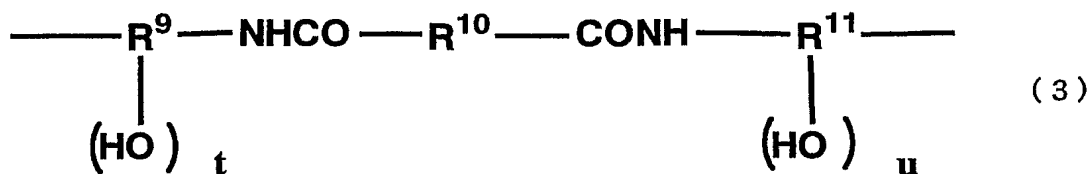


(R⁴、R⁶ は炭素数 2～20 より選ばれる 2 価～4 価の有機基を示し、R⁵ は、炭素数 3～20 より選ばれる水酸基を有した 3 価～6 価の有機基を示し、R⁷、R⁸ は水素、および／または炭素数 1～20 までの有機基を示す。o、s は 0 から 2 までの整数、r は 1～4 までの整数を示す。)

【請求項 6】

一般式 (1) の R² (OH)_q が、一般式 (3)～(5) で表わされる少なくとも 1 種である請求項 1 記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【化 3】



(R^9 、 R^{11} は炭素数2～20より選ばれる水酸基を有した3価～4価の有機基を示し、 R^{10} は炭素数2～30より選ばれる2価の有機基を示す。 t 、 u は1あるいは2の整数を示す。 R^{12} 、 R^{14} は炭素数2～20までの2価の有機基を示し、 R^{13} は、炭素数3～20より選ばれる水酸基を有した3価～6価の有機基を示す。 v は1～4までの整数を示す。 R^{15} は炭素数2～20より選ばれる2価の有機基を示し、 R^{16} は、炭素数3～20より選ばれる水酸基を有した3価～6価の有機基を示す。 w は1～4までの整数を示す。)

【請求項 7】

(b) 成分が、クマリン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、ヒドロキシベンゾフェノン誘導体から選ばれた1種以上の化合物である請求項1記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 8】

請求項1記載のポジ型感光性樹脂組成物に紫外線を照射した後、加熱して形成された耐熱性樹脂のレリーフパターン。

【書類名】明細書

【発明の名称】ポジ型感光性樹脂組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、高透明性と高屈折率、丸型形状が要求される光学素子用の光導波路や、レンズなどに適した、紫外線で露光した部分がアルカリ水溶液に溶解するポジ型の感光性樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

露光した部分がアルカリ現像により溶解するポジ型の感光性樹脂組成物としては、ポジ型のレジスト組成物や、ポジ型の感光性ポリイミド前駆体組成物、ポジ型の感光性ポリベンゾオキサゾール前駆体組成物等が既に開発されている（例えば特許文献1参照）。これらは、半導体用のシリコン酸化膜ドライエッチング工程におけるマスク用として及び、加熱あるいは適当な触媒により耐熱性樹脂とし、半導体用の表面保護膜、層間絶縁膜、有機電界発光素子用の絶縁層等に使用されている（例えば特許文献2参照）。これらを光学素子用のレンズ等に適用する場合、この樹脂組成物は、屈折率に問題があり、これを解決するために、透明性の高いポリイミドに高屈折率粒子を導入したものが開発されている（例えば特許文献3参照）。

【特許文献1】特開2002-241611号公報（第1-5頁）

【特許文献2】特開2002-221794号公報（第1-3頁）

【特許文献3】特開2003-75997号公報（第1-4頁）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながらこれらの材料は、光学素子である電荷結合素子のレンズ等に適用する場合、昨今の技術トレンドである高画素化と微細化の観点から、現状のものは屈折率が十分とは言えず問題となっている。また、現在は、組成物を用いてパターン形成後、熱溶解を行うことによって、レンズ形状を製作しているが、屈折率を向上させるために、高屈折率粒子を多く導入する手法を用いた場合、粒子の効果によって、熱処理時、流動性が阻害され、高屈折率と、レンズ形状作成を同時に達成することは困難であった。

【0004】

本発明は、露光前はアルカリ現像液にほとんど溶解せず、露光すると容易にアルカリ現像液に溶解し、微細パターンを解像することができ、光学素子に用いることができる高透明性で高屈折率でレンズ形状を作成できる組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

すなわち本発明は、（a）アルカリ可溶性基を有するポリマー100重量部に対して、（b）露光波長の光を吸収するが、その光によって、分解、退色しない化合物であって、130℃から400℃の熱処理で、400nmから700nmにおける化合物由来の吸収が増加しない化合物を1～30重量部、（c）キノンジアジド化合物を1～50重量部、（d）アルミニウム化合物、ケイ素化合物、スズ化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物から少なくとも1種選ばれる粒子径1nmから30nmの無機粒子を5～500重量部含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物である。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、アルカリ水溶液で現像でき、高透明性、高屈折率のポジ型の感光性樹脂組成物を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明における（a）成分は、現像液として用いられるアルカリ水溶液に可溶性である

ことが必要であり、これまでに用いられてきた一般的なアルカリ可溶性ポリマーであればいずれのものでも良い。アルカリ可溶性ポリマーとしては、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、フェノール性水酸基またはカルボキシル基を有するラジカル重合性ポリマー、ポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール前駆体から選択されるポリマーである。これら前記ポリマーは分子中にアルカリ可溶性基を有することが望ましい。

【0008】

上記アルカリ可溶性基としてはカルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基、チオール基等が挙げられる。

【0009】

本発明のノボラック樹脂およびレゾール樹脂は、種々のフェノール類の単独あるいはそれらの複数種の混合物をホルマリンなどのアルデヒド類で公知の方法で重縮合することにより得られる。

【0010】

ノボラック樹脂およびレゾール樹脂を構成するフェノール類としては、例えばフェノール、p-クレゾール、m-クレゾール、o-クレゾール、2,3-ジメチルフェノール、2,4-ジメチルフェノール、2,5-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、3,5-ジメチルフェノール、2,3,4-トリメチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、2,4,5-トリメチルフェノール、メチレンビスフェノール、メチレンビスp-クレゾール、レゾルシン、カテコール、2-メチルレゾルシン、4-メチルレゾルシン、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、2,3-ジクロロフェノール、m-メトキシフェノール、p-メトキシフェノール、p-ブトキシフェノール、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、2,3-ジエチルフェノール、2,5-ジエチルフェノール、p-イソプロピルフェノール、 α -ナフトール、 β -ナフトールなどが挙げられ、これらは単独で、または複数の混合物として用いることができる。

【0011】

また、アルデヒド類としては、ホルマリンの他、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロロアセトアルデヒドなどが挙げられ、これらは単独でまたは複数の混合物として用いることができる。

【0012】

本発明のフェノール性水酸基またはカルボキシル基を有するラジカル重合性モノマーの単独重合体ポリマーおよび/または該ラジカル重合性モノマーとそれ以外の他のラジカル重合性モノマーの共重合体ポリマーとしては、ラジカル重合開始剤を用いて、公知の方法で重合することにより得られる。

【0013】

フェノール性水酸基またはカルボキシル基を有するラジカル重合性モノマーとしては、例えば、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレンおよびp-ヒドロキシスチレン、ならびにこれらのアルキル、アルコキシ、ハロゲン、ハロアルキル、ニトロ、シアノ、アミド、エステル、カルボキシ置換体；ビニルヒドロキノン、5-ビニルピロガロール、6-ビニルピロガロール、1-ビニルフロログリシノール等のポリヒドロキシビニルフェノール類；o-ビニル安息香酸、m-ビニル安息香酸、およびp-ビニル安息香酸、ならびにこれらのアルキル、アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、シアノ、アミド、エステル置換体、メタクリル酸およびアクリル酸、ならびにこれらの α -位のハロアルキル、アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、シアノ置換体；マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、無水フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸および1,4-シクロヘキセンジカルボン酸等の二価の不飽和カルボン酸、ならびにこれらのメチル、エチル、プロピル、i-プロピル、n-ブチル、sec-ブチル、ter-ブチル、フェニル、o-, m-, p-トルイルハーフエステルおよびハーフアミドを好ましいものとして挙げることができる。これらのうち、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレンおよびp-ヒドロキシ

スチレン、ならびにこれらのアルキル、アルコキシ置換体がパターンニング時の感度、解像度現像後の残膜率、耐熱変形性、耐溶剤性、下地との密着性、溶液の保存安定性等の面から好ましく用いられる。これらは1種または2種以上一緒に用いることができる。

【0014】

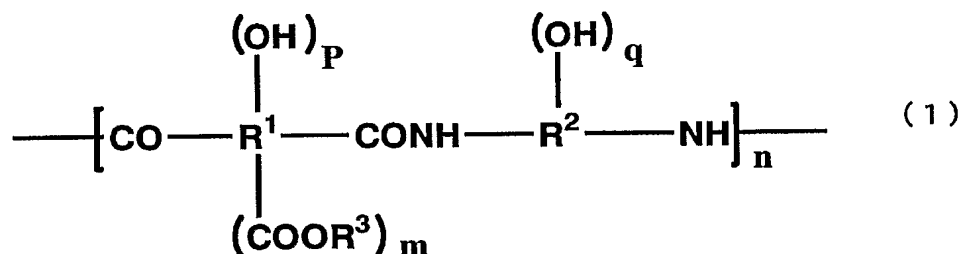
また、上記その他のラジカル重合性モノマーとしては、例えばスチレン、およびスチレンの α -位、 o -位、 m -位、または p -位のアルキル、アルコキシ、ハロゲン、ハロアルキル、ニトロ、シアノ、アミド、エステル置換体；ブタジエン、イソプレン、クロロブレン等のジオレフィン類；メタクリル酸またはアクリル酸のメチル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピル、 n -ブチル、 sec -ブチル、 ter -ブチル、ペンチル、ネオペンチル、イソアミルヘキシル、シクロヘキシル、アダマンチル、アリル、プロパギル、フェニル、ナフチル、アントラセニル、アントラキノニル、ピペロニル、サリチル、シクロヘキシル、ベンジル、フェネシル、クレシル、グリシジル、1,1,1-トリフルオロエチル、パーフルオロエチル、パーフルオロ n -プロピル、パーフルオロ i -プロピル、トリフェニルメチル、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル（当該技術分野の慣用名として「ジシクロペンタニル」といわれている。）、クミル、3-(N,N -ジメチルアミノ)プロピル、3-(N,N -ジメチルアミノ)エチル、フリル、フルフリルの各エステル化物、メタクリル酸またはアクリル酸のアニリド、アミド、または N,N -ジメチル、 N,N -ジエチル、 N,N -ジプロピル、 N,N -ジイソプロピル、アントラニルアミド、アクリロニトリル、アクロレイン、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、弗化ビニル、弗化ビニリデン、 N -ビニルピロリドン、ビニルピリジン、酢酸ビニル、 N -フェニルマレインイミド、 N -(4-ヒドロキシフェニル)マレインイミド、 N -メタクリロイルフタルイミド、 N -アクリロイルフタルイミド等を用いることができる。これらは1種または2種以上併用することができる。これらのうち、スチレン、およびスチレンの α -位、 o -位、 m -位、 p -位のアルキル、アルコキシ、ハロゲン、ハロアルキル置換体；ブタジエン、イソプレン；メタクリル酸、またはアクリル酸のメチル、エチル、 n -プロピル、 N -ブチル、グリシジルおよびトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イルの各エステル物が、パターンニング時の感度、解像度現像後の残膜率、耐熱変形性、耐溶剤性、下地との密着性、溶液の保存安定性等の観点から特に好適に用いられる。アルカリ可溶性樹脂としてフェノール性水酸基を有するラジカル重合性モノマーとそれ以外の他のラジカル重合性モノマーの共重合体を用いる場合、他のラジカル重合性モノマーの好ましい共重合の割合は、フェノール性水酸基を持つラジカル重合性モノマーおよび他のラジカル重合性モノマーとの合計量に対して、好ましくは30重量%以下、特に好ましくは5~20重量%である。また、アルカリ可溶性樹脂としてカルボキシル基を有するラジカル重合性モノマーとそれ以外の他のラジカル重合性モノマーの共重合体を用いる場合、他のラジカル重合性モノマーの好ましい共重合の割合は、カルボキシル基を有するラジカル重合性モノマーおよび他のラジカル重合性モノマーとの合計量に対して、好ましくは90重量%以下、特に好ましくは10~80重量%である。これらのラジカル重合性モノマーの割合がフェノール性水酸基またはカルボキシル基を有するラジカル重合性モノマーに対して前述した割合を越えるとアルカリ現像が困難となる場合がある。

【0015】

本発明の一般式(1)で表される構造単位を主成分とするポリマーとは、加熱あるいは適当な触媒により、イミド環、オキサゾール環、その他の環状構造を有するポリマーとなり得るものである。環構造となることで、耐熱性、耐溶剤性が飛躍的に向上する。

【0016】

【化1】



【0017】

式中 R^1 は2個以上の炭素原子を有する2価から8価の有機基、 R^2 は、2個以上の炭素原子を有する2価から6価の有機基、 R^3 は水素、または炭素数1から20までの有機基を示す。 n は10から10000までの範囲、 m は0から2までの整数、 p 、 q は0から4までの整数を示す。ただし $p+q \geq 0$ である。

【0018】

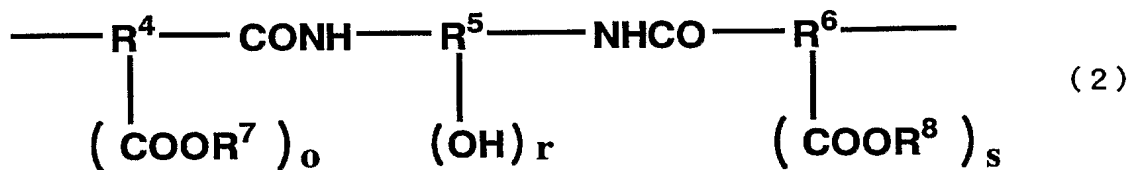
上記一般式(1)は、水酸基を有したポリアミド酸および／またはポリアミド酸エステルを表しており、この水酸基の存在のために、アルカリ水溶液に対する溶解性が水酸基を有さないポリアミド酸よりも良好になる。特に、水酸基の中でもフェノール性の水酸基がアルカリ水溶液に対する溶解性より好ましい。また、フッ素原子を一般式(1)中に10重量%以上有することで、アルカリ水溶液で現像する際に、膜の界面に撥水性が適度に出るために、界面のしみこみなどが抑えられる。しかしながら、フッ素原子含有量が20重量%を越えると、アルカリ水溶液に対する溶解性が低下すること、熱処理により環状構造にしたポリマーの耐有機溶媒性が低下すること、発煙硝酸に対する溶解性が低下するために好ましくない。このように、フッ素原子は10重量%以上20重量%以下含まれることが好ましい。

【0019】

上記一般式(1)の R^1 は酸二無水物の構造成分を表しており、この酸二無水物は芳香族環を含有し、かつ、水酸基を1個～4個有した、2個以上の炭素原子を有する2価～8価の有機基であることが好ましく、炭素数6～30の3価または4価の有機基がさらに好ましい。

【0020】

【化2】



【0021】

R^4 、 R^6 は炭素数2～20より選ばれる2価～4価の有機基を示し、 R^5 は、炭素数3～20より選ばれる水酸基を有した3価～6価の有機基を示し、 R^7 、 R^8 は水素、および／または炭素数1～20までの有機基を示す。 o 、 s は0から2までの整数、 r は1～4までの整数を示す。

【0022】

具体的には、一般式(2)に示されるような構造のものが好ましく、この場合、 R^4 、 R^6 は炭素数2～20より選ばれる2価～4価の有機基を示しているが、得られるポリマーの耐熱性より芳香族環を含んだものが好ましく、その中でも特に好ましい構造としてトリメリット酸、トリメシン酸、ナフタレントリカルボン酸残基のようなものを挙げることができる。また R^5 は炭素数3～20より選ばれる水酸基を有した3価～6価の有機基が好ましい。さらに、水酸基はアミド結合と隣り合った位置にあることが好ましい。このよ

うな例として、フッ素原子を含んだ、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、フッ素原子を含まない、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)プロパン、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、2,4-ジアミノフェノール、2,5-ジアミノフェノール、1,4-ジアミノ-2,5-ジヒドロキシベンゼンのアミノ基が結合したものなどを挙げることができる。

【0023】

また、一般式(2)の R^7 、 R^8 は水素、および/または炭素数1~20までの有機基が良い。炭素数20より大きくなるとアルカリ現像液に対する溶解性が低下する。

【0024】

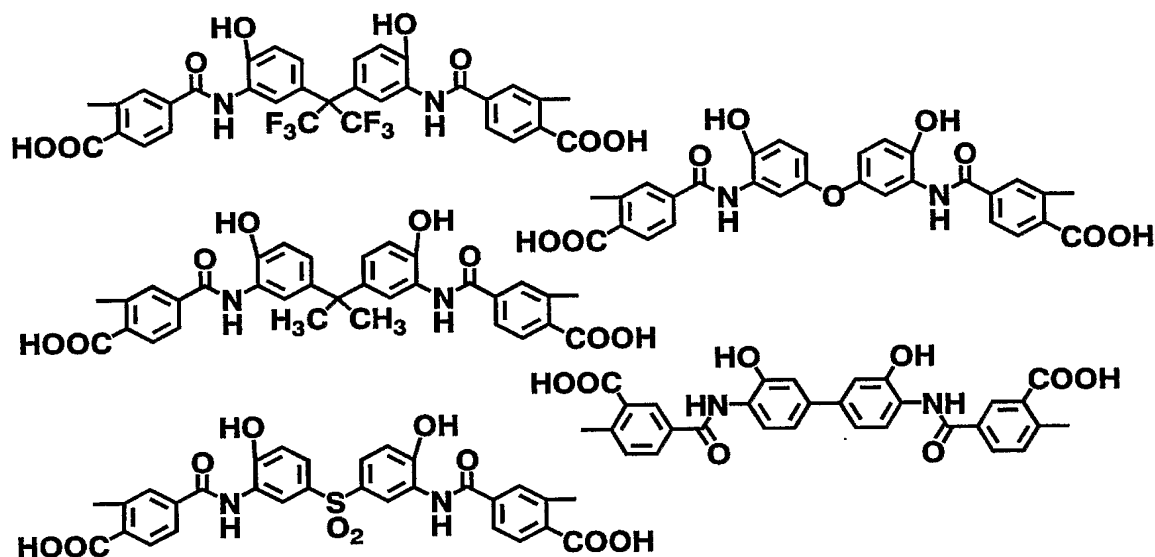
一般式(2)の o 、 s は0~2の整数をあらわしており、 r は1~4までの整数を表している。 r が5以上になると、得られる耐熱性樹脂組成物膜の特性が低下する。

【0025】

一般式(1)の R^1 ($COOR^3$) m (OH) p が一般式(2)で表される化合物の中で、好ましい化合物を例示すると下記に示したような構造のものが挙げられるが、これらに限定されない。

【0026】

【化3】



【0027】

また、アルカリに対する溶解性、感光性能、耐熱性を損なわない範囲で、水酸基を有していないテトラカルボン酸、ジカルボン酸で変性することもできる。この例としては、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸などの芳香族テトラカルボン酸やそのカルボキシル基2個をメチル基やエチル基にしたジエステル化合物、ブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸などの脂肪族のテトラカルボン酸やそのカルボキシル基2個をメチル基やエチル基にしたジエステル化合物、テレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸などを挙げることができる。これらは、酸成分の50モル%以下の変性が好ましいが、さらに好ましくは30モル%以下である。50モル%より多くの変性を行うと、アルカリに対する溶解性、感光性が損なわれる恐れがある。

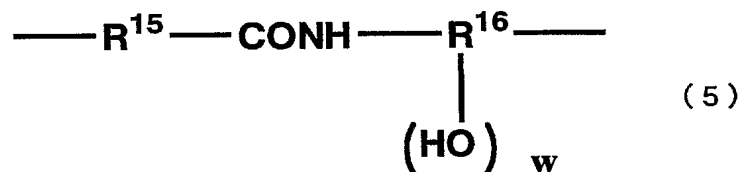
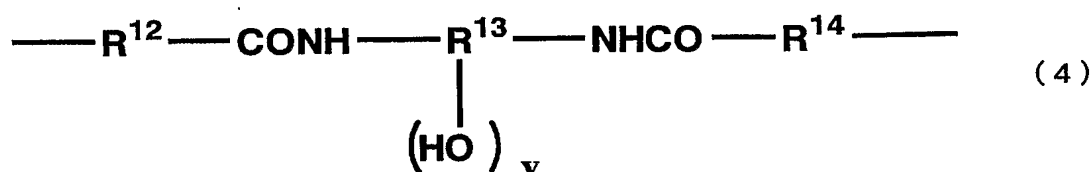
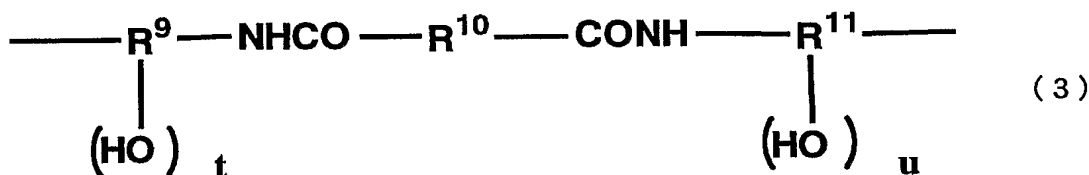
【0028】

上記一般式(1)の R^2 は、ジアミンの構成成分を表している。この中で、 R^2 の好まし

い例としては、得られるポリマーの耐熱性より芳香族を有し、かつ水酸基を有するものが好ましく、具体的な例としてはフッ素原子を有した、ビス（アミノーヒドロキシーフェニル）ヘキサフルオロプロパン、フッ素原子を有さない、ジアミノジヒドロキシピリジン、ジアミノジヒドロキシピリジン、ヒドロキシージアミノピリジン、ジアミノフェノール、ジヒドロキシベンチジンなどの化合物や一般式（3）、（4）、（5）に示す構造のものをあげることができる。

【0029】

【化4】



【0030】

R^9 、 R^{11} は炭素数2～20より選ばれる水酸基を有した3価～4価の有機基を示し、 R^{10} は炭素数2～30より選ばれる2価の有機基を示す。 t 、 u は1あるいは2の整数を示す。 R^{12} 、 R^{14} は炭素数2～20までの2価の有機基を示し、 R^{13} は、炭素数3～20より選ばれる水酸基を有した3価～6価の有機基を示す。 v は1～4までの整数を示す。 R^{15} は炭素数2～20より選ばれる2価の有機基を示し、 R^{16} は、炭素数3～20より選ばれる水酸基を有した3価～6価の有機基を示す。 w は1～4までの整数を示す。

【0031】

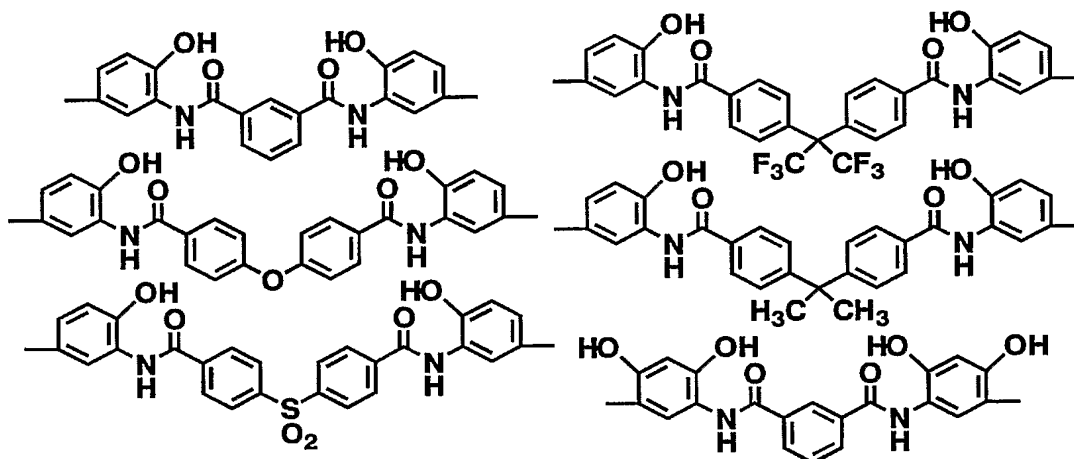
この中で、一般式（3）内の R^9 、 R^{11} 、一般式（4）内の R^{13} 、一般式（5）内の R^{16} は、得られるポリマーの耐熱性より芳香族環、水酸基を有した有機基が好ましい。一般式（3）内の R^{10} 、一般式（4）内の R^{12} 、 R^{14} 、一般式（5）内の R^{15} は、得られるポリマーの耐熱性より芳香族環を有した有機基が好ましい。また一般式（3）の t 、 u は1あるいは2の整数を示し、一般式（4）の v 、一般式（5）の w は1～4までの整数を示す。

【0032】

一般式（1）の R^2 （OH） q を一般式（3）で表される具体例を下記に示す。

【0033】

【化5】

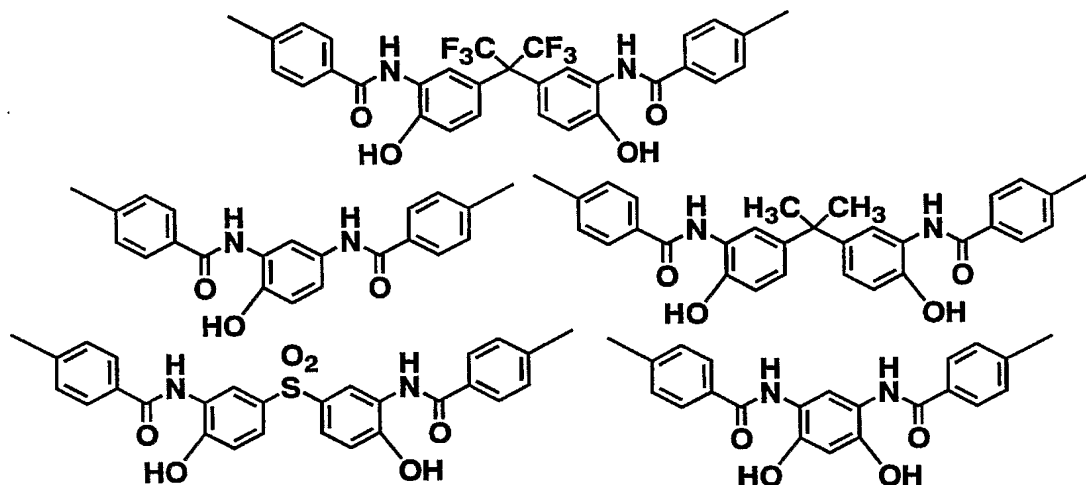


【0034】

また、一般式(1)の R^2 (OH) qを一般式(4)で表される具体例を下記に示す。

【0035】

【化6】

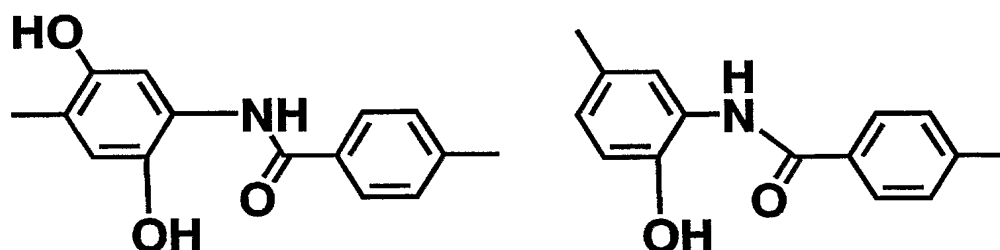


【0036】

一般式(1)の R^2 (OH) qを一般式(5)で表される具体例を下記に示す。

【0037】

【化7】



【0038】

一般式(3)において、 R^9 、 R^{11} は炭素数2～20より選ばれる水酸基を有した3価～4価の有機基を示しており、得られるポリマーの耐熱性より芳香族環を有したものが好ましい。具体的にはヒドロキシフェニル基、ジヒドロキシフェニル基、ヒドロキシナフチル基、ジヒドロキシナフチル基、ヒドロキシビフェニル基、ジヒドロキシビフェニル基、ビス(ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン基、ビス(ヒドロキシフェニル)ブ

ロパン基、ビス(ヒドロキシフェニル)スルホン基、ヒドロキシジフェニルエーテル基、ジヒドロキシジフェニルエーテル基などを表す。また、ヒドロキシシクロヘキシル基、ジヒドロキシシクロヘキシル基などの脂肪族の基も使用することができる。R¹⁰は炭素数2～30までの2価の有機基を表している。得られるポリマーの耐熱性よりは芳香族を有した2価の基がよく、このような例としてはフェニル基、ビフェニル基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルヘキサフルオロプロパン基、ジフェニルプロパン基、ジフェニルスルホン基などをあげることができるが、これ以外にも脂肪族のシクロヘキシル基なども使用することができる。

【0039】

一般式(4)において、R¹²、R¹⁴は炭素数2～20までの2価の有機基を表している。得られるポリマーの耐熱性よりは芳香族を有した2価の基がよく、このような例としてはフェニル基、ビフェニル基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルヘキサフルオロプロパン基、ジフェニルプロパン基、ジフェニルスルホン基などをあげることができるが、これ以外にも脂肪族のシクロヘキシル基なども使用することができる。R¹³は、炭素数3～20より選ばれる水酸基を有した3価～6価の有機基を示しており、得られるポリマーの耐熱性より芳香族環を有したものが好ましい。具体的にはヒドロキシフェニル基、ジヒドロキシフェニル基、ヒドロキシナフチル基、ジヒドロキシナフチル基、ヒドロキシビフェニル基、ジヒドロキシビフェニル基、ビス(ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン基、ビス(ヒドロキシフェニル)プロパン基、ビス(ヒドロキシフェニル)スルホン基、ヒドロキシジフェニルエーテル基、ジヒドロキシジフェニルエーテル基などを表す。また、ヒドロキシシクロヘキシル基、ジヒドロキシシクロヘキシル基などの脂肪族の基も使用することができる。

【0040】

一般式(5)においてR¹⁵は炭素数2～20より選ばれる2価の有機基を表している。得られるポリマーの耐熱性から芳香族を有した2価の基がよく、このような例としてはフェニル基、ビフェニル基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルヘキサフルオロプロパン基、ジフェニルプロパン基、ジフェニルスルホン基などをあげることができるが、これ以外にも脂肪族のシクロヘキシル基なども使用することができる。R¹⁶は炭素数3～20より選ばれる水酸基を有した3価～6価の有機基を示しており、得られるポリマーの耐熱性より芳香族環を有したものが好ましい。具体的にはヒドロキシフェニル基、ジヒドロキシフェニル基、ヒドロキシナフチル基、ジヒドロキシナフチル基、ヒドロキシビフェニル基、ジヒドロキシビフェニル基、ビス(ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン基、ビス(ヒドロキシフェニル)プロパン基、ビス(ヒドロキシフェニル)スルホン基、ヒドロキシジフェニルエーテル基、ジヒドロキシジフェニルエーテル基などを表す。また、ヒドロキシシクロヘキシル基、ジヒドロキシシクロヘキシル基などの脂肪族の基も使用することができる。

【0041】

また、1～40モル%の範囲の、他のジアミン成分を用いて変性することもできる。これらの例としては、フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルエーテル、アミノフェノキシベンゼン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ビス(トリフルオロメチル)ベンチジン、ビス(アミノフェノキシフェニル)プロパン、ビス(アミノフェノキシフェニル)スルホンあるいはこれらの芳香族環にアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物などを挙げることができる。このような例として、フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルエーテル、アミノフェノキシベンゼン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ビス(トリフルオロメチル)ベンチジン、ビス(アミノフェノキシフェニル)プロパン、ビス(アミノフェノキシフェニル)スルホンあるいはこれらの芳香族環にアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物など、脂肪族のシクロヘキシルジアミン、メチレンビスシクロヘキシルアミンなどが挙げられる。このようなジアミン成分を40モル%より多い範囲で共重合すると得られるポリマーの耐熱性が低下する。

【0042】

一般式(1)の R^3 は水素、または炭素数1~20の有機基を表している。得られるポジ型感光性樹脂組成物溶液の安定性からは、 R^3 は有機基が好ましいが、アルカリ水溶液の溶解性より見ると水素が好ましい。本発明においては、水素原子とアルキル基を混在させることができる。この R^3 の水素と有機基の量を制御することで、アルカリ水溶液に対する溶解速度が変化するので、この調整により適度な溶解速度を有したポジ型感光性樹脂組成物を得ることができる。好ましい範囲は、 R^3 の10%~90%が水素原子であることである。 R^3 の炭素数が20を越えるとアルカリ水溶液に溶解しなくなる。以上より R^3 は、炭素数1~16までの炭化水素基を1つ以上含有し、その他は水素原子であることが好ましい。

【0043】

また一般式(1)の m はカルボキシル基の数を示しており、0~2までの整数を示している。一般式(1)の n は本発明のポリマーの構造単位の繰り返し数を示しており、10~100000の範囲であることが好ましい。

【0044】

ポリアミド酸と類似の耐熱性高分子前駆体としてポリヒドロキシアミドをポリアミド酸の代わりに使用することも出来る。このようなポリヒドロキシアミドの製造方法としては、ビスアミノフェノール化合物とジカルボン酸を縮合反応させることで得ることが出来る。具体的には、ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)のような脱水縮合剤と酸を反応させ、ここにビスアミノフェノール化合物を加える方法やピリジンなどの3級アミンを加えたビスアミノフェノール化合物の溶液にジカルボン酸ジクロリドの溶液を滴下するなどがある。

【0045】

ポリヒドロキシアミドを使用する場合、ポリヒドロキシアミドの溶液にナフトキノンジアジドスルホン酸エステルのような感光剤を加えることで、紫外線で露光した部分をアルカリ水溶液で除去できるポジ型の感光性樹脂組成物を得ることが出来る。

【0046】

さらに、基板との接着性を向上させるために、耐熱性を低下させない範囲で一般式(1)の R^1 、 R^2 にシロキサン構造を有する脂肪族の基を共重合してもよい。具体的には、ジアミン成分として、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、ビス(p-アミノフェニル)オクタメチルペンタシロキサンなどを1~10モル%共重合したもののなどがあげられる。

本発明の一般式(1)で表されるポリマーは、その構造単位のみからなるものであっても良いし、他の構造単位との共重合体あるいはブレンド体であっても良い。その際、一般式(1)で表される構造単位を90モル%以上含有していることが好ましい。共重合あるいはブレンドに用いられる構造単位の種類および量は最終加熱処理によって得られるポリイミド系ポリマーの耐熱性を損なわない範囲で選択することが好ましい。

【0047】

本発明の一般式(1)で表されるポリマーは、例えば、低温中でテトラカルボン酸2無水物とジアミン化合物を反応させる方法、テトラカルボン酸2無水物とアルコールとによりジエステルを得、その後アミンと縮合剤の存在下で反応させる方法、テトラカルボン酸2無水物とアルコールとによりジエステルを得、その後残りのジカルボン酸を酸クロリド化し、アミンと反応させる方法などで合成することができる。

【0048】

本発明で使用される(b)の化合物は、粒子を含有し、熱処理時の流動性が低下した該組成物において、レンズ形状を作成するための基本となるものである。熱処理時の流動性が低下した状態では、表面張力を利用してレンズ形状を作成することが困難となることから、本発明の(b)の化合物を導入した場合、図1のように、露光により、パターン形状のテーパ角1が65°以下となるようなパターンを一旦形成し、その後、130℃から400℃の熱処理によって、組成物を熱溶融させることによって、レンズ形状を形成できる。

【0049】

図1のようなパターンを形成するためには、本発明の(b)の化合物である露光波長の光を吸収するが、その光によって、退色しない化合物であって、130℃から400℃の熱処理で、400nmから700nmにおける化合物由来の吸収が増加しない化合物を用いることにより達成できる。本発明の(b)の化合物は、露光機から照射される露光波長を吸収する化合物であるため、該感光性樹脂組成物においてパターン形成を行う場合、露光波長に大きな吸収を生じ、かつ、その波長によって分解、退色しないため、露光波長吸収剤として作用し、パターン上部と、底部において、露光により感光する感光剤の割合が大きく変わり上記のテーパ状パターンを容易に形成できる。

【0050】

本発明の(b)の化合物は、一般的には、露光波長となるi線(365nm)、h線(405nm)、g線(436nm)から選ばれる一種以上の光を吸収し、かつ、その波長によって分解、退色しない化合物である。本発明の主な用途は光学素子であるため、130℃から400℃の熱処理後、400nm~700nmにおいて透明性が重要となる。それ故、熱処理時該化合物が揮発して飛散または、分解しても、400nm~700nmに化合物由来の吸収が増加しない化合物であることが好ましい。400nm~700nmの吸収が増加する化合物を用いた場合、熱処理後の皮膜に、着色などの現象が発生し、光学材料として使用するのに好ましくない。

【0051】

本発明における(b)の化合物の添加量としては、好ましくは、ポリマー100重量部に対して、1重量部から30重量部であり、特に好ましくは、2重量部から25重量部である。1重量部を下回ると、パターン形状においてテーパ角が65°を上回り、また、30重量部を上回るとパターン加工時、感度が極端に低下し、実使用上に問題が生じてくる。この場合、露光波長における本発明のポジ型感光性樹脂組成物の1.2μmあたりの透過率としては、(b)の化合物の種類にもよるが、好ましくは20~70%であり、特に好ましくは30~60%である。

【0052】

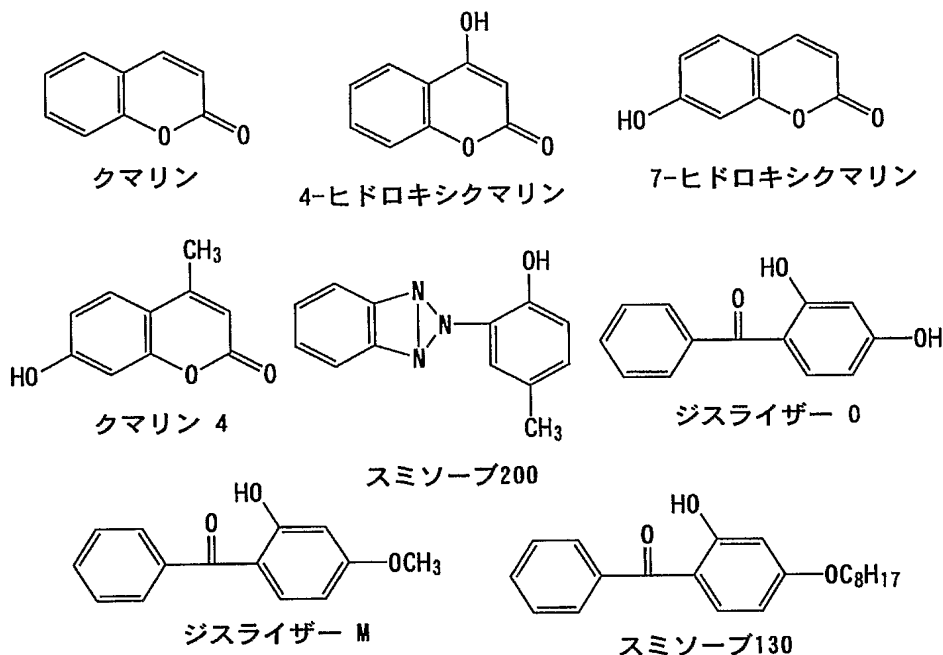
これら(b)の化合物としては、たとえば、クマリン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、ヒドロキシベンゾフェノン誘導体等を挙げることができる。クマリン誘導体としては、クマリン、クマリナー4(以上商品名、シグマアルドリッチジャパン(株)製)、4-ヒドロキシクマリン、7-ヒドロキシクマリン(以上、東京化成工業(株)製)、ベンゾトリアゾール誘導体としては、スミソープ200、スミソープ250、スミソープ320、スミソープ340、スミソープ350(以上、商品名、住友化学工業(株)製)、ヒドロキシベンゾフェノン誘導体としては、スミソープ130、スミソープ140(以上商品名、住友化学工業(株)製)、ジスライザーM、ジスライザーO(商品名、三協化成(株)製)、シーソープ103(シプロ化成(株)製)等が挙げられる。これらのうち、130℃から400℃の熱処理で、400nmから700nmにおける化合物由来の吸収が無いまたは、減少する場合は、光学材料として用いるのには好ましく、これを満足するためには、(b)の化合物が、130℃から400℃の熱処理で、飛散する必要がある。(b)の化合物が飛散するためには、該化合物の分子量が100~350の範囲が好ましく用いられる。

【0053】

これら好ましい(b)の化合物としては、クマリン、クマリナー4、4-ヒドロキシクマリン、7-ヒドロキシクマリン、スミソープ130、スミソープ200、ジスライザーM、ジスライザーO等が好ましい。以下に好ましい化合物の構造式を示した。

【0054】

【化8】



【0055】

本発明に添加される (c) のキノンジアジド化合物としては、フェノール性水酸基を有する化合物にナフトキノンジアジドのスルホン酸がエステルで結合した化合物が好ましい。ここで用いられるフェノール性水酸基を有する化合物としては、例えば、Bis-Z、BisOC-Z、BisOPP-Z、BisP-CP、Bis26X-Z、BisOTBP-Z、BisOCHP-Z、BisOCR-CP、BisP-MZ、BisP-EZ、Bis26X-CP、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisCR-IPZ、BisOCP-IPZ、BisOIPP-CP、Bis26X-IPZ、BisOTBP-CP、TekP-4HBPA (テトラキスP-DO-BPA)、TrisP-HAP、TrisP-PA、BisOFP-Z、BisRS-2P、BisPG-26X、BisRS-3P、BisOC-OCHP、BisPC-OCHP、Bis25X-OCHP、Bis26X-OCHP、BisOCHP-OC、Bis236T-OCHP、メチレントリス-FR-CR、BisRS-26X、BisRS-OCHP (以上、商品名、本州化学工業 (株) 製)、BIR-OC、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PCHP、BIP-BIOC-F、4PC、BIR-BIPC-F、TEP-BIP-A (以上、商品名、旭有機材工業 (株) 製)、4, 4'-スルホニルジフェノール (和光純薬 (株) 社製)、BPFL (商品名、JFEケミカル (株) 製) が挙げられる。

【0056】

これらのうち、好ましいフェノール性水酸基を有する化合物としては、たとえば、Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisOCP-IPZ、BisP-CP、BisRS-2P、BisRS-3P、BisP-OCHP、メチレントリス-FR-CR、BisRS-26X、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-BIPC-F等が挙げられる。これらのうち、特に好ましいフェノール性水酸基を有する化合物としては、たとえば、Bis-Z、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、BisRS-2P、BisRS-3P、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-BIPC-F、4, 4'-スルホニルジフェノール、BPFLである。これらフェノール性水酸基を有する化合物に4-ナフトキノンジアジドスルホン酸あるいは5-ナフトキノンジアジドスルホン酸をエステル結合で導入したものが好ましいものとして例示することが出来るが、これ以外の化合物を使用することもできる。

【0057】

また、本発明で用いることができるナフトキノンジアジド化合物の分子量が1000より大きくなると、その後の熱処理においてナフトキノンジアジド化合物が十分に熱分解しないために、得られる膜の耐熱性が低下する、機械特性が低下する、接着性が低下するなどの問題が生じる可能性がある。このような観点より見ると、好ましいナフトキノンジアジド化合物の分子量は300から1000である。さらに好ましくは、350から800である。このようなナフトキノンジアジド化合物の添加量としては、ポリマー100重量部に対して、好ましくは1から50重量部である。なお、ここに示したフェノール性水酸基を有する化合物を現像時の未露光部の溶解速度を小さくする目的で添加することも可能である。

【0058】

また、上記で示したフェノール性水酸基を有する化合物にナフトキノンジアジドスルホン酸をエステル結合することなしに添加することもできる。

これらのうち、好ましいフェノール性水酸基を有する化合物としては、たとえば、Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisOCP-IPZ、BisP-CP、BisRS-2P、BisRS-3P、BisP-OCHP、メチレントリス-FR-CR、BisRS-26X、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-BIPC-F等が挙げられる。これらのうち、特に好ましいフェノール性水酸基を有する化合物としては、たとえば、Bis-Z、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、BisRS-2P、BisRS-3P、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-BIPC-F、4,4'-スルホニルジフェノール、BPFLであるが、これ以外のフェノール性水酸基を有する化合物を使用することもできる。

【0059】

本発明で用いるフェノール性水酸基を有する化合物の添加量としては、ポリマー100重量部に対して、好ましくは0重量部から100重量部であり、特に好ましくは、0重量部から30重量部である。添加量がポリマー100重量部に対して0重量部から100重量部である場合、フェノール性水酸基を有する化合物により感光性樹脂組成物のアルカリに対する溶解性が向上し、現像時露光部の溶解性を向上させることができる。一方、添加量がポリマー100重量部に対して100重量部以上である場合、感光性樹脂組成物のアルカリに対する溶解性が良くなりすぎるためパターン加工が困難になる。

【0060】

本発明に添加される(d)成分の無機粒子は、アルミニウム化合物、ケイ素化合物、スズ化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物から少なくとも1種選ばれる粒子径1nmから30nmの無機粒子である。具体的には、アルミニウム錯体、酸化アルミニウム粒子、酸化スズ-酸化アルミニウム複合粒子、酸化ケイ素-酸化アルミニウム複合粒子、酸化ジルコニウム-酸化アルミニウム複合粒子、酸化スズ-酸化ケイ素複合粒子、酸化ジルコニウム-酸化ケイ素複合粒子等、スズ錯体、酸化スズ粒子、酸化ジルコニウム-酸化スズ複合粒子等、チタン錯体、酸化チタン粒子、酸化スズ-酸化チタン複合粒子、酸化ケイ素-酸化チタン複合粒子、酸化ジルコニウム-酸化チタン複合粒子等、ジルコニウム錯体、酸化ジルコニウム粒子等があげられる。好ましくは、酸化スズ-酸化チタン複合粒子、酸化ケイ素-酸化チタン複合粒子、酸化チタン粒子、酸化ジルコニウム-酸化スズ複合粒子、酸化ジルコニウム-酸化ケイ素複合粒子、酸化ジルコニウム粒子である。

【0061】

これらの無機粒子の粒子径は、1nmから30nmが好ましく、特に好ましくは、1nmから15nmである。粒子径が、1nmから30nmの場合、露光により所定のパターンを解像することができ感光性を有する。一方、30nmを越えると、露光に使用する光が粒子により乱反射し、所定のパターンを解像することができず感光性を有しない。また、これら無機粒子の添加量としては、ポリマー100重量部に対して、好ましくは50重

量部から500重量部であり、特に好ましくは、60重量部から300重量部である。添加量がポリマー100重量部に対して、50重量部から500重量部である場合、屈折率と透過率（特に400nm）共に向上することが確認される。一方、50重量部より少ないと、透明性と屈折率が共に上がらず、500重量部を越えると、透明性と屈折率は共に向上するが、パターン加工が全く困難となり感光性を有しない。

【0062】

これらの無機粒子は、単体粒子としても、複合粒子としても利用できる。さらに、これらの無機粒子は、1種以上を混合して用いられることもできる。

【0063】

市販されている化合物としては、酸化スズ-酸化チタン複合粒子の”オプトレイクTR-502”、“オプトレイクTR-504”、酸化ケイ素-酸化チタン複合粒子の”オプトレイクTR-503”、酸化チタン粒子の”オプトレイクTR-505”、“オプトレイクTR-512”、“オプトレイクTR-513”、“オプトレイクTR-514”、“オプトレイクTR-515”（以上、商品名、触媒化成工業（株）製）、酸化ジルコニウム粒子（（株）高純度化学研究所製）、酸化スズ-酸化ジルコニウム複合粒子（触媒化成工業（株）製）、酸化スズ粒子（（株）高純度化学研究所製）等が挙げられる。

【0064】

また、必要に応じて上記、感光性樹脂組成物と基板との塗れ性を向上させる目的で界面活性剤、乳酸エチルやプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、エタノールなどのアルコール類、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類を混合しても良い。また、その他の無機粒子、あるいはポリイミドの粉末などを添加することもできる。

【0065】

さらにシリコンウエハなどの下地基板との接着性を高めるために、シランカップリング剤などを感光性樹脂組成物のワニスに0.5から10重量%添加したり、下地基板をこのような薬液で前処理したりすることもできる。

【0066】

ワニスに添加する場合、メチルメタクリロキシジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、などのシランカップリング剤、アルミキレート剤をワニス中のポリマーに対して0.5から10重量%添加する。

【0067】

基板を処理する場合、上記で述べたカップリング剤をイソプロパノール、エタノール、メタノール、水、テトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、アジピン酸ジエチルなどの溶媒に0.5から20重量%溶解させた溶液をスピコート、浸漬、スプレー塗布、蒸気処理などで表面処理をする。場合によっては、その後50℃から300℃までの温度をかけることで、基板とカップリング剤との反応を進行させる。

【0068】

次に、本発明の感光性樹脂組成物を用いて樹脂パターンを形成する方法について説明する。

【0069】

感光性樹脂組成物を基板上に塗布する。基板としてはシリコンウエハ、セラミックス類、ガリウムヒ素などが用いられるが、これらに限定されない。塗布方法としてはスピナを用いた回転塗布、スプレー塗布、ロールコーティングなどの方法がある。また、塗布膜厚は、塗布手法、組成物の固形分濃度、粘度などによって異なるが通常、乾燥後の膜厚が、0.1から150μmになるように塗布される。

【0070】

次に感光性樹脂組成物を塗布した基板を乾燥して、感光性樹脂組成物膜を得る。乾燥はオーブン、ホットプレート、赤外線などを使用し、50℃から150℃の範囲で1分から数時間行うのが好ましい。

【0071】

次に、この感光性樹脂組成物膜上に所望のパターンを有するマスクを通して化学線を照射し、露光する。露光に用いられる化学線としては紫外線、可視光線、電子線、X線などがあるが、本発明では水銀灯のi線(365nm)、h線(405nm)、g線(436nm)を用いるのが好ましい。

【0072】

感光性樹脂のパターンを形成するには、露光後、現像液を用いて露光部を除去することによって達成される。現像液としては、テトラメチルアンモニウムの水溶液、ジエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミン、ジエチルアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、酢酸ジメチルアミノエチル、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエチルメタクリレート、シクロヘキシルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのアルカリ性を示す化合物の水溶液が好ましい。また場合によっては、これらのアルカリ水溶液にN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、ジメチルアクリルアミドなどの極性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソブチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類などを単独あるいは数種を組み合わせたものを添加してもよい。現像後は水にてリンス処理をする。ここでもエタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類などを水に加えてリンス処理をしても良い。(a)成分が、フェノール性水酸基またはカルボキシル基を有するラジカル重合性モノマーの単独重合体ポリマー、該ラジカル重合性モノマーとそれ以外の他のラジカル重合性モノマーの共重合体ポリマー、ノボラック樹脂、レゾール樹脂の場合は、現像後に、紫外線を未露光部に $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ から $4000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 照射し、 170°C から 300°C の温度を加えて耐熱性を向上した耐熱性樹脂組成物膜に変換して使用する。一方、(a)成分が、一般式(1)で表される構造単位を主成分とするポリマーである場合も、現像後に、紫外線を未露光部に $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ から $4000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 照射し、 200°C から 400°C の温度を加えて耐熱性樹脂組成物膜に変換して使用する。この、加熱処理前の紫外線照射によって、本発明のポジ型感光性樹脂組成物内に残留する(c)の化合物が光分解し、その後の熱処理で変換して得られた耐熱性樹脂組成物膜は、 400 nm ～ 700 nm において、光学材料として必要な、膜厚 $1\text{ }\mu\text{m}$ あたり、 80% 以上の透過率を発現する。一方、紫外線を照射しない場合は、残留する(c)の化合物が熱分解し、特に $400\sim 450\text{ nm}$ に吸収を示し、透過率が 80% を下回り、好ましくない。また、チタン成分を含有した無機粒子を用いた場合、光触媒反応も手伝って、少量の紫外線量で、(c)の化合物を分解することができる。

【0073】

また(b)の化合物において $130\sim 140^\circ\text{C}$ の熱処理で $400\sim 700\text{ nm}$ に吸収が生じる化合物を用いた場合、耐熱性樹脂膜に変換すると光学材料として不具合が生じ好ましくない。

【0074】

この加熱処理は温度を選び、段階的に昇温するか、ある温度範囲を選び連続的に昇温しながら5分から5時間実施する。一例としては、 130°C 、 200°C 、 350°C で各30分ずつ熱処理する。あるいは室温より 400°C まで2時間かけて直線的に昇温するなどの方法が挙げられる。

【0075】

本発明による感光性組成物により形成した樹脂組成物膜は、光学素子用の高屈折率層間膜やマイクロレンズなどの用途に用いられる。

【実施例】

【0076】

以下実施例および技術をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。なお、実施例中の感光性樹脂組成物の評価は以下の方法により行った。

【0077】

感光性樹脂組成物膜の作製

6 インチシリコンウエハ上及び6 インチガラス基板に、ポジ型感光性樹脂組成物（以下ワニスと呼ぶ）を、下記の膜厚の測定方法に基づいてプリベーク後の膜厚が $1.2\mu\text{m}$ となるように塗布し、ついでホットプレート（大日本スクリーン製造（株）製SCW-636）を用いて、 120°C で3分プリベークすることにより、感光性樹脂組成物膜を得た。

【0078】

膜厚の測定方法

大日本スクリーン製造（株）製ラムダエースSTM-602を使用し、屈折率 1.64 で感光樹脂組成物膜の膜厚の測定を行った。

【0079】

感光性樹脂組成物の透過率の算出

上記で作製した6 インチガラス基板上に感光性樹脂組成物膜の 365nm の膜透過率を、紫外可視分光光度計MultiSpec-1500（島津製作所（株）製）を用いて測定した。

【0080】

露光

6 インチシリコンウエハ及び6 インチガラス基板上に作製したポジ型感光性樹脂組成物膜を、露光機（（株）ニコン製i線ステッパーNSR-1755-i7A）に、パターンの切られたレチクルをセットし、露光量 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ で（ 365nm の強度）i線露光を行った。

【0081】

現像

6 インチシリコンウエハ及び6 インチガラス基板上に作製した露光後のポジ型感光性樹脂組成物膜を、東京エレクトロン（株）製MARK-7の現像装置を用い、50回転で水酸化テトラメチルアンモニウムの 2.38% 水溶液を10秒間噴霧した。この後、0回転で40秒間静置し、400回転で水にてリンス処理、3000回転で10秒振り切り乾燥した。

【0082】

感光性の確認

6 インチシリコンウエハ上に作製した露光、現像後のポジ型感光性樹脂組成物膜に関し、 $5\mu\text{m}$ スクエアが開口していることを、上記膜厚の測定で用いたラムダエースSTM-602を用いて目視にて、感光性を確認した。

【0083】

テーパー角の測定

上記のように6 インチシリコンウエハ上に作製した現像後の感光性樹脂組成物のパターンから $2\mu\text{m}$ ラインアンドスペースパターンを選択し、ダイヤモンドカッターでパターンを切断し、その断面を（株）日立ハイテクノロジーズ製S-4800 FE-SEMを用い、テーパー角を測定した。

【0084】

耐熱性樹脂組成物膜の作製

上記のように露光、現像された6 インチシリコンウエハ上のポジ型感光性樹脂組成物膜及び、6 インチガラス基板のポジ型感光性樹脂組成物膜を、露光機（キャノン（株）製コンタクトアライナーPLA501F）を用いて、紫外線強度 $5\text{mW}/\text{cm}^2$ （ 365nm 換算）で3分間、紫外線全波長露光（主用波長： 365nm 、 405nm 、 436nm ）を行い、その後、ホットプレート（アズワン（株）製PMCデジタルホットプレート722A-1）を用いて、任意の温度で5分間熱処理し、耐熱性樹脂組成物膜を得た。

【0085】

耐熱性樹脂組成物膜の屈折率の測定方法

6 インチガラス基板上に作製した上記耐熱性樹脂組成物膜について、プリズムカプラー MODEL 2010 (METRICON (株) 製) を用いて、室温 22℃ での波長が 632.8 nm (He-Ne レーザー光源使用)、6 インチガラス基板の屈折率 $N = 1.4696$ 、測定屈折率範囲 1.46 ~ 1.86 において、膜面に対して垂直方向の屈折率 (TE) を測定した。

【0086】

耐熱性樹脂組成物膜の透過率の算出

上記のように 6 インチガラス基板上に作製した耐熱性樹脂組成物膜について、紫外可視分光光度計 Multi Spec-1500 (島津製作所 (株) 製) を用いて 400 nm および 650 nm の膜透過率を測定した。

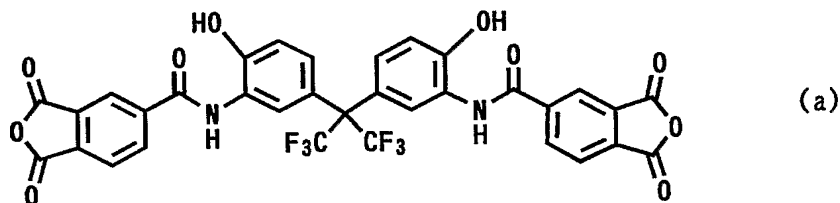
【0087】

合成例 1 ヒドロキシル基含有酸無水物 (a) の合成

乾燥窒素気流下、2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン (BAHF) 18.3 g (0.05 モル) とアリルグリシジルエーテル 34.2 g (0.3 モル) をガンマブチロラクトン 100 g に溶解させ、-15℃ に冷却した。ここにガンマブチロラクトン 50 g に溶解させた無水トリメリット酸クロリド 22.1 g (0.11 モル) を反応液の温度が 0℃ を越えないように滴下した。滴下終了後、0℃ で 4 時間反応させた。この溶液をロータリーエバポレーターで濃縮して、トルエン 1 l に投入して酸無水物 (a) を得た。

【0088】

【化 9】



【0089】

合成例 2 ヒドロキシル基含有ジアミン化合物 (b) の合成

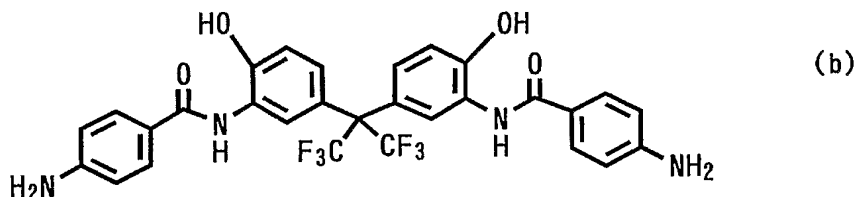
BAHF 18.3 g (0.05 モル) をアセトン 100 ml、プロピレンオキシド 17.4 g (0.3 モル) に溶解させ、-15℃ に冷却した。ここに 4-ニトロベンゾイルクロリド 20.4 g (0.11 モル) をアセトン 100 ml に溶解させた溶液を滴下した。滴下終了後、-15℃ で 4 時間反応させ、その後室温に戻した。析出した白色固体をろ別し、50℃ で真空乾燥した。

【0090】

固体 30 g を 300 ml のステンレスオートクレーブに入れ、メチルセルソルブ 250 ml に分散させ、5% パラジウム-炭素を 2 g 加えた。ここに水素を風船で導入して、還元反応を室温で行った。約 2 時間後、風船がこれ以上しぼまないことを確認して反応を終了させた。反応終了後、ろ過して触媒であるパラジウム化合物を除き、ロータリーエバポレーターで濃縮し、ジアミン化合物 (b) を得た。得られた固体をそのまま反応に使用した。

【0091】

【化10】



【0092】

合成例3 ヒドロキシル基含有ジアミン (c) の合成

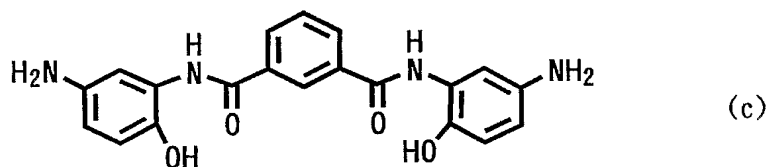
2-アミノ-4-ニトロフェノール 15.4 g (0.1 モル) をアセトン 50 ml、プロピレンオキシド 30 g (0.34 モル) に溶解させ、-15℃に冷却した。ここにイソフタル酸クロリド 11.2 g (0.055 モル) をアセトン 60 ml に溶解させた溶液を徐々に滴下した。滴下終了後、-15℃で4時間反応させた。その後、室温に戻して生成している沈殿をろ過で集めた。

【0093】

この沈殿を GBL 200 ml に溶解させて、5%パラジウム-炭素 3 g を加えて、激しく攪拌した。ここに水素ガスを入れた風船を取り付け、室温で水素ガスの風船がこれ以上縮まない状態になるまで攪拌を続け、さらに2時間水素ガスの風船を取り付けた状態で攪拌した。攪拌終了後、ろ過でパラジウム化合物を除き、溶液をロータリーエバポレーターで半量になるまで濃縮した。ここにエタノールを加えて、再結晶を行い、目的の化合物の結晶を得た。

【0094】

【化11】



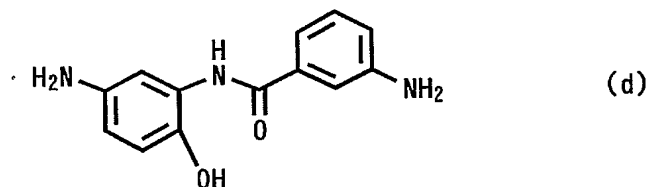
【0095】

合成例4 ヒドロキシル基含有ジアミン (d) の合成

2-アミノ-4-ニトロフェノール 15.4 g (0.1 モル) をアセトン 100 ml、プロピレンオキシド 17.4 g (0.3 モル) に溶解させ、-15℃に冷却した。ここに4-ニトロベンゾイルクロリド 20.4 g (0.11 モル) をアセトン 100 ml に溶解させた溶液を徐々に滴下した。滴下終了後、-15℃で4時間反応させた。その後、室温に戻して生成している沈殿をろ過で集めた。この後、合成例2と同様にして目的の化合物の結晶を得た。

【0096】

【化12】



【0097】

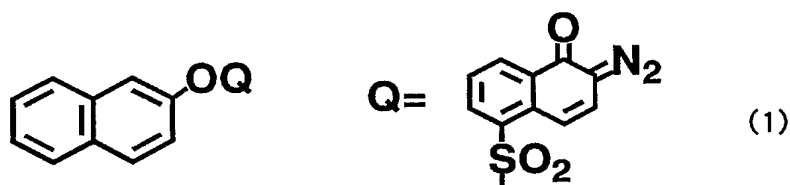
合成例5 キノンジアジド化合物 (1) の合成

乾燥窒素気流下、2-ナフトール 7.21 g (0.05 モル) と5-ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリド 13.43 g (0.05 モル) を1,4-ジオキサン 450 g に溶解させ、室温にした。ここに、1,4-ジオキサン 50 g と混合させたトリエチルアミン 5.06 g を滴下した。滴下終了後、室温で2時間反応させた後、トリエチルアミン

塩を濾過し、ろ液を水に投入させた。その後、析出した沈殿をろ過で集めた。この沈殿を真空乾燥機で乾燥させ、キノンジアジド化合物(1)を得た。

【0098】

【化13】



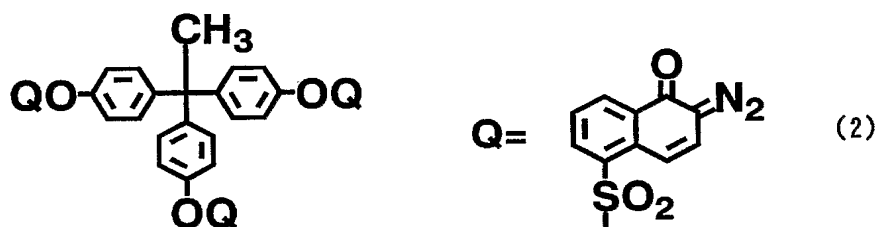
【0099】

合成例6 キノンジアジド化合物(2)の合成

乾燥窒素気流下、Tris P-HAP (商品名、本州化学工業(株)製)、15.31 g (0.05モル)と5-ナフトキノンジアジドスルホニル酸クロリド40.28 g (0.15モル)を1,4-ジオキサン450 gに溶解させ、室温にした。ここに、1,4-ジオキサン50 gと混合させたトリエチルアミン15.18 gを用い、合成例5と同様にしてキノンジアジド化合物(2)を得た。

【0100】

【化14】



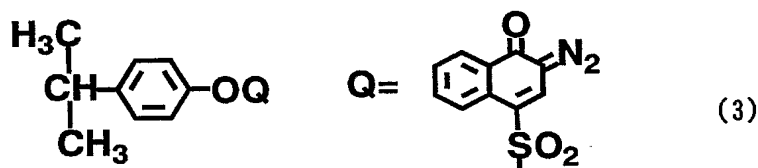
【0101】

合成例7 キノンジアジド化合物(3)の合成

乾燥窒素気流下、4-イソプロピルフェノール6.81 g (0.05モル)と5-ナフトキノンジアジドスルホニル酸クロリド13.43 g (0.05モル)を1,4-ジオキサン450 gに溶解させ、室温にした。ここに、1,4-ジオキサン50 gと混合させたトリエチルアミン5.06 gを用い、合成例5と同様にしてを用い、キノンジアジド化合物(3)を得た。

【0102】

【化15】



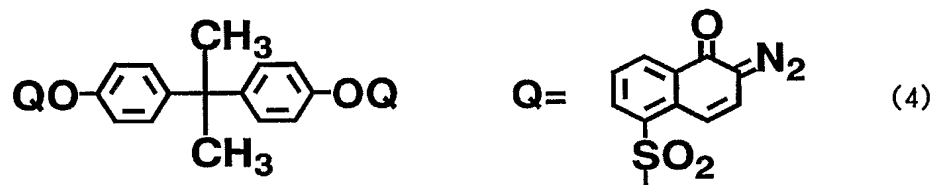
【0103】

合成例8 キノンジアジド化合物(4)の合成

乾燥窒素気流下、ビスフェノールA 11.41 g (0.05モル)と5-ナフトキノンジアジドスルホニル酸クロリド26.86 g (0.1モル)を1,4-ジオキサン450 gに溶解させ、室温にした。ここに、1,4-ジオキサン50 gと混合させたトリエチルアミン10.12 gを用い、合成例8と同様にしてキノンジアジド化合物(4)を得た。

【0104】

【化16】

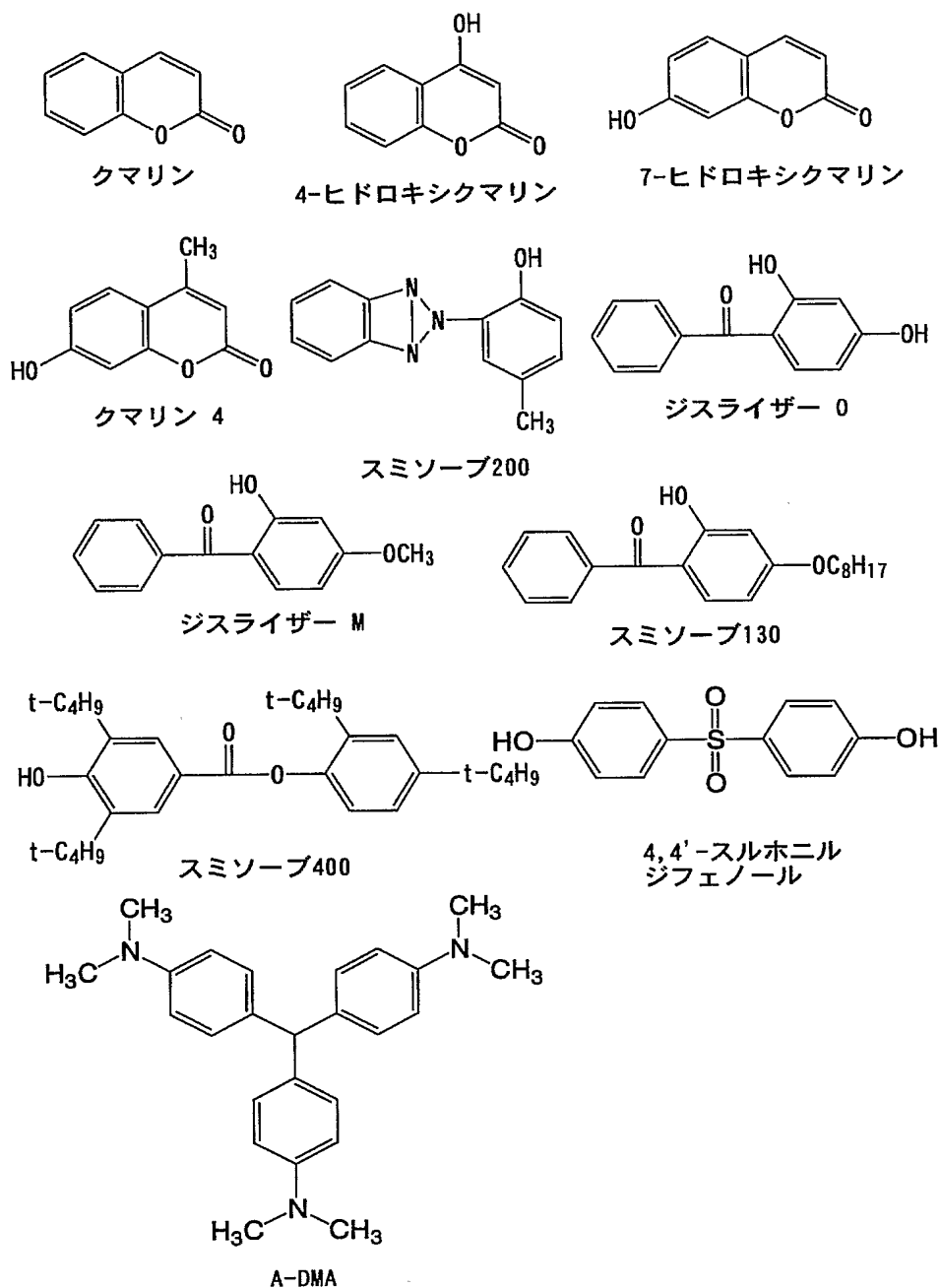


【0105】

各実施例、比較例に使用した露光波長を吸収する化合物およびフェノール性水酸基を有する化合物を下記に示した。

【0106】

【化17】



【0107】

実施例 1

窒素気流下、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 4.1 g (0.0205 モル)、1, 3-ビス (3-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン 1.24 g (0.005 モル) を N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 50 g に溶解させた。ここにヒドロキシ基含有酸無水物 (a) 21.4 g (0.03 モル) を NMP 14 g とともに加えて、20℃で1時間反応させ、次いで50℃で4時間反応させた。その後、N, N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール 7.14 g (0.06 モル) を NMP 5 g で希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、50℃で3時間攪拌した。

【0108】

得られた溶液 40 g に上記に示したナフトキノンジアジド化合物 (1) 2 g、クマリン (商品名、シグマ アルドリッジ ジャパン (株) 社製) 1.6 g、粒子径 5 nm の" オプトレイク TR-502" (商品名、触媒化成工業 (株) 製) 50 g を加えてポジ型感光性樹脂組成物のワニス A を得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上にポジ型感光性樹脂膜を作製、露光、現像、280℃で熱処理し、ワニスの感光性、感光性樹脂組成物膜および耐熱性樹脂組成膜の透過率、テーパ角について評価を行った。

【0109】

実施例 2

乾燥窒素気流下、合成例 2 のジアミン (b) 13.6 g (0.0225 モル)、末端封止剤として、4-エチルアニリン (商品名: P-APAC、富士写真フイルム (株) 製) 0.29 g (0.0025 モル) を N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 50 g に溶解させた。ここにヒドロキシ基含有酸無水物 (a) 17.5 g (0.025 モル) をピリジン 30 g とともに加えて、60℃で6時間反応させた。反応終了後、溶液を水 2 l に投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を 80℃の真空乾燥機で 20 時間乾燥した。

【0110】

このようにして得たポリマーの固体 10 g を計り、上記に示したナフトキノンジアジド化合物 (2) 2 g、ビニルトリメトキシシラン 1 g、ジスライザー 0 (三協化成 (株) 社製) 0.5 g と、粒子径 5 nm の" オプトレイク TR-502" (商品名、触媒化成工業 (株) 製) 50 g とをガンマブチロラクトン 30 g に溶解させてポジ型感光性樹脂組成物のワニス B を得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上にポジ型感光性樹脂膜を作製、露光、現像、350℃で熱処理し、ワニスの感光性、感光性樹脂組成物膜および耐熱性樹脂組成膜の透過率、テーパ角について評価を行った。

【0111】

実施例 3

乾燥窒素気流下、合成例 3 のジアミン化合物 (c) 20.78 g (0.055 モル)、1, 3-ビス (3-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン 1.24 g (0.005 モル) を NMP 50 g に溶解させた。ここに 3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸無水物 13.95 g (0.045 モル) を NMP 21 g とともに加えて、20℃で1時間反応させ、次いで50℃で2時間反応させた。50℃で2時間攪拌後、N, N-ジメチルホルムアミドジエチルアセタール 14.7 g (0.1 モル) を NMP 5 g で希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、50℃で3時間攪拌した。

【0112】

得られた溶液 30 g に上記に示したナフトキノンジアジド化合物 (3) 1.6 g、スミソープ 130 (住友化学工業 (株) 製) 2.1 g と、粒子径 10 nm の" オプトレイク TR-505" (商品名、触媒化成工業 (株) 製) 85 g を溶解させてポジ型感光性樹脂組成物のワニス C を得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上にポジ型感光性樹脂膜を作製、露光、現像、300℃で熱処理し、ワニスの感光性、感光性樹脂組成物膜および耐熱性樹脂組成膜の透過率、テーパ角について評価を行った。

【0113】

実施例 4

乾燥窒素気流下、合成例 4 のジアミン化合物 (d) 6.08 g (0.025 モル) と 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 4.21 g (0.021 モル)、1, 3-ビス (3-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン 0.806 g (0.00325 モル) を NMP 70 g に溶解させた。ヒドロキシル基含有酸無水物 (a) 24.99 g (0.035 モル)、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸 2 無水物 4.41 g (0.015 モル) を室温で NMP 25 g とともに加え、そのまま室温で 1 時間、その後 50℃ で 2 時間攪拌した。ついで、グリシジルメチルエーテル 17.6 g (0.2 モル) を NMP 10 g で希釈した溶液を加え、70℃ で 6 時間攪拌した。

【0114】

このポリマー溶液 40 g に上記に示したナフトキノンジアジド化合物 (4) 2.5 g、スミソープ 200 (商品名、住友化学工業 (株) 製) 1.6 g と、粒子径 8 nm の "オプトレイク TR-503" (商品名、触媒化成工業 (株) 製) 150 g を溶解させてポジ型感光性樹脂組成物のワニス D を得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上にポジ型感光性樹脂膜を作製、露光、現像、400℃ で熱処理し、ワニスの感光性、感光性樹脂組成物膜および耐熱性樹脂組成膜の透過率、テーパー角について評価を行った。

【0115】

実施例 5

乾燥窒素気流下、2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン 16.93 g (0.04625 モル) を N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 50 g、グリシジルメチルエーテル 26.4 g (0.3 モル) に溶解させ、溶液の温度を -15℃ まで冷却した。ここにジフェニルエーテルジカルボン酸ジクロリド 7.38 g (0.025 モル)、イソフタル酸ジクロリド 5.08 g (0.025 モル) をガンマブチロラクトン 25 g に溶解させた溶液を内部の温度が 0℃ を越えないように滴下した。滴下終了後、6 時間 -15℃ で攪拌を続けた。反応終了後、溶液を水 3 l に投入して白色の沈殿を集めた。この沈殿をろ過で集めて、水で 3 回洗浄した後、80℃ の真空乾燥機で 20 時間乾燥した。

【0116】

このようにして得られたポリマー粉体 10 g に上記に示したナフトキノンジアジド化合物 (2) 2 g、4, 4'-スルホニルジフェノール (商品名、和光純薬 (株) 製) 1 g、クマリン (商品名、シグマ アルドリッジ ジャパン (株) 製) 2 g と、粒子径 5 nm の "オプトレイク TR-504" (商品名、触媒化成工業 (株) 製) 100 g を NMP 30 g に溶解させてポジ型感光性樹脂組成物のワニス E を得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上にポジ型感光性樹脂膜を作製、露光、現像、320℃ で熱処理し、ワニスの感光性、感光性樹脂組成物膜および耐熱性樹脂組成膜の透過率、テーパー角について評価を行った。

【0117】

実施例 6

乾燥窒素気流下、合成例 2 のジアミン (b) 13.6 g (0.0225 モル)、末端封止剤として、4-(3-アミノフェニル)-2-メチル-3-ブチン-2-オール (商品名: M-APACB、富士写真フイルム (株) 製) 0.44 g (0.0025 モル) を N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 50 g に溶解させた。ここにヒドロキシ基含有酸無水物 (a) 17.5 g (0.025 モル) をピリジン 30 g とともに加えて、60℃ で 6 時間反応させた。反応終了後、溶液を水 2 l に投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を 80℃ の真空乾燥機で 20 時間乾燥した。

【0118】

このようにして得たポリマーの固体 10 g を計り、上記に示したナフトキノンジアジド化合物 (2) 2 g、ビニルトリメトキシシラン 1 g、クマリン-4 (商品名、シグマ ア

ルドリッジ ジャパン (株) 製) 2.5 g と、粒子径 5 nm の” オプトレイク TR-504 ” (商品名、触媒化成工業 (株) 製) 100.0 g をガンマブチロラクトン 30 g に溶解させてポジ型感光性樹脂組成物のワニス F を得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上にポジ型感光性樹脂膜を作製、露光、現像、300℃で熱処理し、ワニスの感光性、感光性樹脂組成物膜および耐熱性樹脂組成膜の透過率、テーパー角について評価を行った。

【0119】

実施例 7

実施例 1 の粒子径 5 nm の” オプトレイク TR-502 ” (商品名、触媒化成工業 (株) 製) を粒子径 5 nm の酸化ジルコニウム粒子 ((株) 高純度化学研究所製) に変更し、クマリン (商品名、シグマ アルドリッジ ジャパン (株) 製) 1.8 g をクマリン-4 (シグマ アルドリッジ ジャパン (株) 社製) 3 g に変更し、他は実施例 1 と同様に行い、ポジ型感光性樹脂組成物のワニス G を得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上にポジ型感光性樹脂膜を作製、露光、現像、320℃で熱処理し、ワニスの感光性、感光性樹脂組成物膜および耐熱性樹脂組成膜の透過率、テーパー角について評価を行った。

【0120】

実施例 8

実施例 3 の粒子径 10 nm の” オプトレイク TR-505 ” (商品名、触媒化成工業 (株) 製) を粒子径 25 nm の酸化スズ-酸化ジルコニウム複合粒子ゾル (触媒化成工業 (株) 製) に変更し、他は実施例 3 と同様に行い、ポジ型感光性樹脂組成物のワニス H を得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上にポジ型感光性樹脂膜を作製、露光、現像、350℃で熱処理し、ワニスの感光性、感光性樹脂組成物膜および耐熱性樹脂組成膜の透過率、テーパー角について評価を行った。

【0121】

実施例 9

実施例 2 の粒子径 5 nm の” オプトレイク TR-502 ” (商品名、触媒化成工業 (株) 製) を粒子径 15 nm 酸化アルミニウム-酸化チタン複合粒子ゾルに変更し、加えて、ジスライザー O (三協化成 (株) 製) 0.5 g をクマリン (シグマ アルドリッジ ジャパン (株) 社製) 1 g に変更した他は実施例 2 と同様に行い、ポジ型感光性樹脂組成物のワニス I を得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上にポジ型感光性樹脂膜を作製、露光、現像、280℃で熱処理し、ワニスの感光性、感光性樹脂組成物膜および耐熱性樹脂組成膜の透過率、テーパー角について評価を行った。

【0122】

実施例 10

実施例 5 の 2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン 16.93 g を 18.3 g (0.05 モル) に変更し、さらに粒子径 5 nm の” オプトレイク TR-504 ” (商品名、触媒化成工業 (株) 製) を粒子径 10 nm の酸化スズ粒子 ((株) 高純度化学研究所製) に変更し、加えて、クマリン (商品名、シグマ アルドリッジ ジャパン (株) 社製) 2 g をクマリン-4 (商品名、シグマ アルドリッジ ジャパン (株) 製) 1 g に変更した他は、実施例 5 と同様に行い、ポジ型感光性樹脂組成物のワニス J を得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上にポジ型感光性樹脂膜を作製、露光、現像、300℃で熱処理し、ワニスの感光性、感光性樹脂組成物膜および耐熱性樹脂組成膜の透過率、テーパー角について評価を行った。

【0123】

実施例 11

乾燥窒素気流下、メタクレゾール 57 g (0.6 モル)、パラクレゾール 38 g (0.4 モル)、37 重量%ホルムアルデヒド水溶液 75.5 g (ホルムアルデヒド 0.93 モル)

ル)、シュウ酸二水和物 0.63 g (0.005 モル)、メチルイソブチルケトン 264 g を仕込んだ後、油浴中に浸し、反応液を還流させながら、4 時間重縮合反応を行った。その後、油浴の温度を 3 時間かけて昇温し、その後に、フラスコ内の圧力を 30~50 mmHg まで減圧し、揮発分を除去し、溶解している、樹脂を室温まで冷却して、アルカリ可溶性のノボラック樹脂のポリマー固体 85 g を得た。

【0124】

このようにして得たノボラック樹脂 10 g を計り、上記に示したナフトキノンジアド化合物 (2) 2 g、ビニルトリメトキシシラン 1 g、スミソープ 130 (商品名、住友化学工業 (株) 社製) 1 g、スミソープ 140 (商品名、住友化学工業 (株) 製) 1 g と、粒子径 5 nm の” オプトレイク TR-502 ” (商品名、触媒化成工業 (株) 製) 50 g とをガンマブチロラクトン 30 g に溶解させてポジ型感光性樹脂組成物のワニス K を得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上にポジ型感光性樹脂膜を作製、露光、現像、220℃で熱処理し、ワニスの感光性、感光性樹脂組成物膜および耐熱性樹脂組成膜の透過率、テーパー角について評価を行った。

【0125】

実施例 12

乾燥窒素気流下、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 5 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 200 g、パラ-ヒドロキシ- α -メチルスチレン 25 g、アクリル酸 40 g、トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカン-8-イルアクリレート 30 g を仕込み溶解させ、70℃で 4 時間攪拌反応させた。反応終了後、アルカリ可溶性ラジカル重合ポリマー溶液を、ヘキサン 1000 g に投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を 80℃の真空乾燥機で 20 時間乾燥した。

【0126】

このようにして得たポリマーの固体 10 g を計り、上記に示したナフトキノンジアド化合物 (1) 2 g、スミソープ 200 (商品名、住友化学工業 (株) 製) 1 g、粒子径 10 nm の” オプトレイク TR-505 ” (商品名、触媒化成工業 (株) 製) 70 g を加えてポジ型感光性樹脂組成物のワニス L を得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上にポジ型感光性樹脂膜を作製、露光、現像、200℃で熱処理し、ワニスの感光性、感光性樹脂組成物膜および耐熱性樹脂組成膜の透過率、テーパー角について評価を行った。

【0127】

実施例 13

乾燥窒素気流下、3, 5-ジアミノベンゾイックアシッド (東京化成 (株) 製) 3.42 g (0.0225 モル)、末端封止剤として、4-エチニルアニリン (商品名、P-A-PAC、富士写真フイルム (株) 製) 0.29 g (0.0025 モル) を N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 50 g に溶解させた。ここにヒドロキシ基含有酸無水物 (a) 17.5 g (0.025 モル) をピリジン 30 g とともに加えて、60℃で 6 時間反応させた。反応終了後、溶液を水 2 l に投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を 80℃の真空乾燥機で 20 時間乾燥した。

【0128】

このようにして得たポリマーの固体 10 g を計り、上記に示したナフトキノンジアド化合物 (2) 2 g、ビニルトリメトキシシラン 1 g、クマリン-4 (シグマ アルドリッジ ジャパン (株) 社製) 1 g と、粒子径 5 nm の” オプトレイク TR-502 ” (商品名、触媒化成工業 (株) 製) 50 g とをガンマブチロラクトン 30 g に溶解させてポジ型感光性樹脂組成物のワニス M を得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上にポジ型感光性樹脂膜を作製、露光、現像、320℃で熱処理し、ワニスの感光性、感光性樹脂組成物膜および耐熱性樹脂組成膜の透過率、テーパー角について評価を行った。

【0129】

比較例 1

実施例 1 のオプトレイク TR-502 を用いない他は、実施例 1 と同様に行い、ポジ型感光性樹脂組成物のワニス N を得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上にポジ型感光性樹脂膜を作製、露光、現像、280℃で熱処理し、ワニスの感光性、感光性樹脂組成物膜および耐熱性樹脂組成膜の透過率、テーパー角について評価を行った。

【0130】

比較例 2

実施例 2 のジスライザー O (商品名、三協化成 (株) 社) 0.5 g をクマリン (シグマ アルドリッジ ジャパン (株) 製) 0.05 g に変更し、他は実施例 2 と同様に行い、ポジ型感光性樹脂組成物のワニス O を得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上にポジ型感光性樹脂膜を作製、露光、現像、350℃で熱処理し、ワニスの感光性、感光性樹脂組成物膜および耐熱性樹脂組成膜の透過率、テーパー角について評価を行った。

【0131】

比較例 3

実施例 3 のスミソープ 130 (商品名、住友化学工業 (株) 製) 2.1 g をジスライザー O (商品名、三協化成 (株) 製) 5.1 g に変更した他は実施例 3 と同様に行い、ポジ型感光性樹脂組成物のワニス P を得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上にポジ型感光性樹脂膜を作製、露光、現像、300℃で熱処理し、ワニスの感光性、感光性樹脂組成物膜および耐熱性樹脂組成膜の透過率、テーパー角について評価を行った。

【0132】

比較例 4

実施例 10 の粒子径 10 nm の酸化スズ粒子 ((株) 高純度化学研究所製) を 50 g から 250 g に変更して、他は実施例 10 と同様に行い、ポジ型感光性樹脂組成物のワニス Q を得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上にポジ型感光性樹脂膜を作製、露光、現像、300℃で熱処理し、ワニスの感光性、感光性樹脂組成物膜および耐熱性樹脂組成膜の透過率、テーパー角について評価を行った。

【0133】

比較例 5

実施例 4 のスミソープ 200 (商品名、住友化学工業 (株) 製) を用いない他は実施例 4 と同様に行い、ポジ型感光性樹脂組成物のワニス R を得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上にポジ型感光性樹脂膜を作製、露光、現像、400℃で熱処理し、ワニスの感光性、感光性樹脂組成物膜および耐熱性樹脂組成膜の透過率、テーパー角について評価を行った。

【0134】

比較例 6

実施例 12 のスミソープ 200 (商品名、住友化学工業 (株) 製) 1 g を用いず、A-DMA (保土谷化学工業 (株)) 2 g に変更し、他は実施例 12 と同様に行い、ポジ型感光性樹脂組成物のワニス S を得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上にポジ型感光性樹脂膜を作製、露光、現像、200℃で熱処理し、ワニスの感光性、感光性樹脂組成物膜および耐熱性樹脂組成膜の透過率、テーパー角について評価を行った。

【0135】

比較例 7

実施例 13 のクマリン-4 (商品名、シグマ アルドリッジ ジャパン (株) 社製) 1 g を用いない他は実施例 13 と同様に行い、ポジ型感光性樹脂組成物のワニス T を得た。得られたワニスを用いて前記のように、シリコンウエハ上及びガラス基板上にポジ型感光性樹脂膜を作製、露光、現像、320℃で熱処理し、ワニスの感光性、感光性樹脂組成物膜および耐熱性樹脂組成膜の透過率、テーパー角について評価を行った。

実施例1～13、比較例1～7の組成については表1および表2に評価結果については表3に示した。

【0136】

【表1】

実施例	ワニス	(a) ポリマー	露光波長に吸収がある化合物		(c) キノンジアジド化合物		(d) 無機粒子			
			(b) の化合物 130℃～400℃ の熱処理で吸収が増 加しない化合物	ポリマー 100重 量部に対 する重 量部	化合物名	ポリマー 100重 量部 に対する重 量部	商品名	無機粒子の種類	粒子径 (nm)	ポリマー 100重 量部に対 するの重 量部
実施例1	A	ポリイミド前駆体	クマリン	15	化合物(1)	18	オ* トリクTR-502	酸化スズ-酸化チタ ン複合粒子	5	90
実施例2	B	ポリイミド前駆体	ジスライザー0	5	化合物(2)	20	オ* トリクTR-502	酸化スズ-酸化チタ ン複合粒子	5	100
実施例3	C	ポリイミド前駆体	スミソープ130	25	化合物(3)	19	オ* トリクTR-505	酸化チタン粒子	10	200
実施例4	D	ポリイミド前駆体	スミソープ200	15	化合物(4)	24	オ* トリクTR-503	酸化ケイ素-酸化チ タン複合粒子	8	280
実施例5	E	ポリベンゾオキサ ゾール前駆体	クマリン	20	化合物(2)	20	オ* トリクTR-504	酸化スズ-酸化チタ ン複合粒子	5	200
実施例6	F	ポリイミド前駆体	クマリン-4	25	化合物(2)	20	オ* トリクTR-504	酸化スズ-酸化チタ ン複合粒子	5	200
実施例7	G	ポリイミド前駆体	スミソープ140	25	化合物(1)	17	***	酸化ジルコニウム	5	420
実施例8	H	ポリイミド前駆体	スミソープ130	25	化合物(3)	16	***	酸化スズ-酸化ジル コニウム複合粒子	25	85
実施例9	I	ポリイミド前駆体	クマリン	5	化合物(2)	20	***	酸化アルミ-酸化チ タン複合粒子	15	500
実施例10	J	ポリベンゾオキサ ゾール前駆体	クマリン-4	10	化合物(2)	20	***	酸化スズ粒子	10	120
実施例11	K	ノボラック樹脂	スミソープ130 スミソープ140	20	化合物(2)	20	オ* トリクTR-502	酸化スズ-酸化チタ ン複合粒子	5	100
実施例12	L	ラジカル重合性モノ マー	スミソープ200	10	化合物(1)	20	オ* トリクTR-505	酸化チタン粒子	10	140
実施例13	M	ポリイミド前駆体	クマリン-4	10	化合物(2)	20	オ* トリクTR-504	酸化スズ-酸化チタ ン複合粒子	5	100

【0137】

【表 2】

比較例	ワニス	(a) ポリマー	露光波長に吸収がある化合物			(c) キノンジアジド化合物		(d) 無機粒子			
			(b) の化合物 130℃~400℃ の熱処理で吸収が増 加しない化合物	(b) 以外の 化合物 130℃~400℃ の熱処理で吸 収が増加する化合 物	ポリマー 100重 量部に対 する重量 部	化合物名	ポリマー1 00重量部 に対する重 量部	商品名	無機粒子の種類	粒子径 (nm)	ポリマー 100重 量部に対 する重量 部
比較例 1	N	ポリイミド前駆体			—	化合物(1)	18	—	—	—	—
比較例 2	O	ポリイミド前駆体	クマリン		0.5	化合物(2)	20	オプトレックTR-502	酸化スズ-酸化 チタン複合粒子	5	100
比較例 3	P	ポリイミド前駆体	ジスライザー-0		50	化合物(3)	19	オプトレックTR-505	酸化チタン粒子	10	200
比較例 4	Q	ノボラック樹脂	クマリン-4		20	化合物(2)	20	オプトレックTR-502	酸化スズ-酸化 チタン複合粒子	5	1200
比較例 5	R	ポリイミド前駆体			—	化合物(4)	24	オプトレックTR-503	酸化ケイ素-酸 化チタン複合粒 子	8	280
比較例 6	S	ラジカル重合性モノマー		A-DMA	20	化合物(1)	20	オプトレックTR-505	酸化チタン粒子	10	140
比較例 7	T	ポリイミド前駆体			—	化合物(2)	20	オプトレックTR-504	酸化スズ-酸化 チタン複合粒子	5	100

【0138】

【表3】

	評価結果					
	365nmにおける透過率(%)	感光性の有無	テーパー角	400nmにおける透過率(%)	650nmにおける透過率(%)	屈折率
実施例1	65%	有	62°	90%	91%	1.73
実施例2	59%	有	60°	82%	93%	1.74
実施例3	35%	有	55°	88%	95%	1.76
実施例4	45%	有	64°	93%	92%	1.81
実施例5	62%	有	53°	85%	90%	1.78
実施例6	60%	有	61°	91%	94%	1.77
実施例7	52%	有	58°	81%	90%	1.80
実施例8	60%	有	62°	82%	93%	1.73
実施例9	59%	有	48°	84%	90%	1.79
実施例10	65%	有	40°	87%	92%	1.78
実施例11	66%	有	64°	80%	95%	1.74
実施例12	67%	有	53°	81%	97%	1.77
実施例13	68%	有	57°	88%	92%	1.74
比較例1	67%	有	85°	88%	95%	1.61
比較例2	81%	有	95°	91%	94%	1.76
比較例3	10%	無 (スカム有り)	—	92%	96%	1.78
比較例4	68%	無 (スカム有り)	—	89%	96%	1.82
比較例5	81%	有	84°	88%	90%	1.80
比較例6	45%	有	53°	70%	52%	1.75
比較例7	82%	有	82°	88%	90%	1.74

表3

【図面の簡単な説明】

【0139】

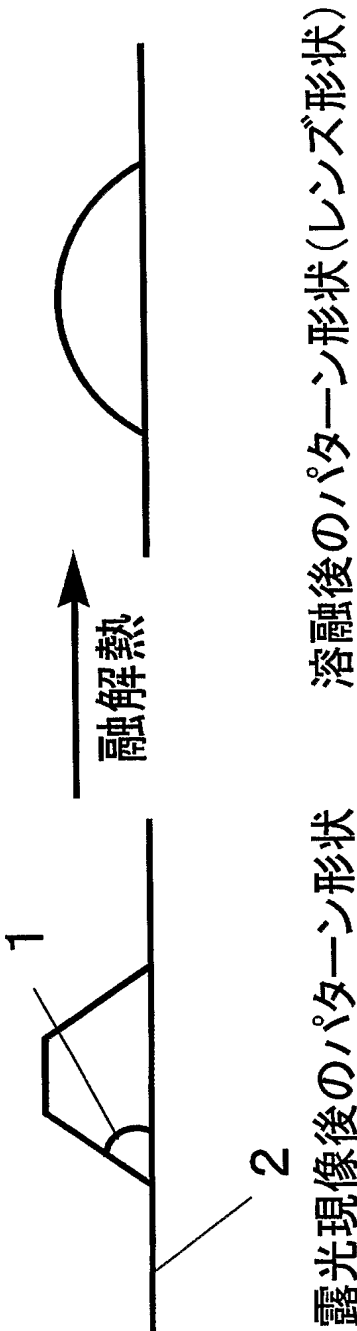
【図1】 本願発明におけるパターン形状の一例

【符号の説明】

【0140】

- 1 テーパー角
- 2 基板

【書類名】 図面
【図 1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】露光前はアルカリ現像液にほとんど溶解せず、露光すると容易にアルカリ現像液に溶解し、微細パターンを解像することができ、光学素子に用いることができる高透明性で高屈折率でレンズ形状を作成できる組成物を提供する。

【解決手段】(a) アルカリ可溶性基を有するポリマー100重量部に対して、(b) 露光波長の光を吸収するが、その光によって、分解、退色しない化合物であって、130℃から400℃の熱処理で、400nmから700nmにおける化合物由来の吸収が増加しない化合物を1～30重量部、(c) キノンジアジド化合物を1～50重量部、(d) アルミニウム化合物、ケイ素化合物、スズ化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物から少なくとも1種選ばれる粒子径1nmから30nmの無機粒子を5～500重量部含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 7 0 2 2 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 1 5 9]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 0 月 2 5 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

氏 名

東レ株式会社